

ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ЦЕНТР С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИЕЙ В КРЕМНИИ

© В.П.Маркевич, Л.И.Мурич

Институт физики твердого тела и полупроводников

Академии наук Белоруссии,

220072 Минск, Белоруссия

(Получена 30 мая 1995 г. Принята к печати 7 июня 1995 г.)

Экспериментально показано, что один из водородсодержащих радиационных дефектов в кристаллическом кремнии обладает свойствами центра с отрицательной корреляционной энергией. Установлено, что этот центр является амфотерным, с донорным уровнем $E_{0/+} = E_c - 0.043$ эВ, расположенным выше акцепторного уровня $E_{-/0} = E_c - 0.11$ эВ.

Недавно в работах [1,2] было обнаружено несколько новых электрически активных водородсодержащих центров в кремнии, выращенном по методу Чохральского (Cz-Si). Эффективное образование этих центров имело место при отжиге ($T = 300-500^\circ\text{C}$) кристаллов Cz-Si, предварительно насыщенных водородом путем высокотемпературной диффузии и облученных быстрыми электронами. Как было найдено в работе [1], один из обнаруженных дефектов проявлял некоторые свойства, характерные для многозарядных центров с инверсным расположением энергетических уровней, или, другими словами, для центров с отрицательной корреляционной энергией U . В настоящей работе на основе исследований равновесной функции заполнения данного дефекта приведено более строгое доказательство того, что он действительно является системой Андерсона с $U < 0$.

В работе исследовались промышленные кристаллы кремния n -типа, выращенные методом Чохральского, с исходным удельным сопротивлением от 1 до 20 Ом·см. Образцы насыщались водородом путем высокотемпературной ($1000-1200^\circ\text{C}$) диффузии из газового источника [1-3]. Облучение быстрыми электронами ($E = 3.5$ МэВ, $I = 2 \cdot 10^{12}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$) выполнялось при комнатной температуре. Для определения концентрации центров и положения их энергетических уровней проводились измерения Холла и проводимости в области температур 77-400 К. Характеристики центров определялись путем анализа температурных зависимостей концентрации носителей заряда (ТЗКН), при этом использовался как обычный метод, основанный на решении уравнения электронейтральности [4], так и дифференциальный метод, предложенный

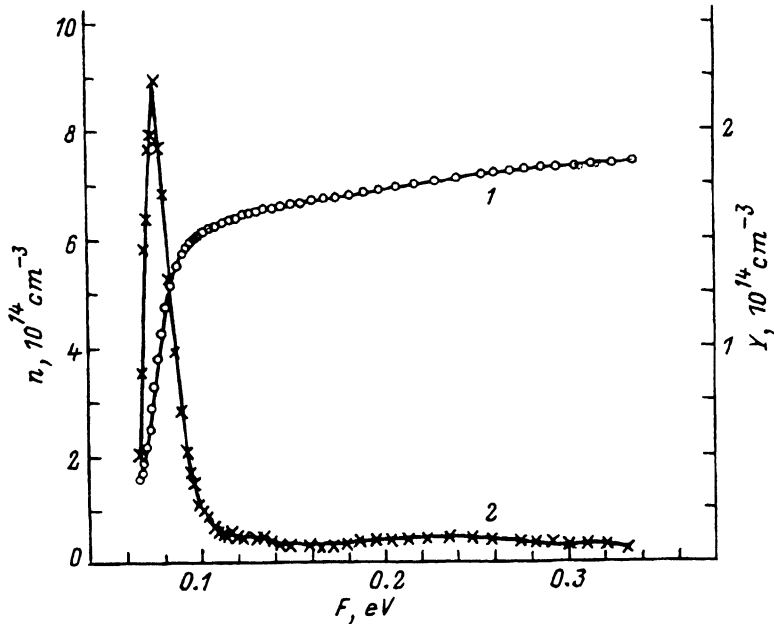


Рис. 1. Зависимости концентрации свободных электронов (1) и величины $Y = -kT(\Delta n/\Delta F)$ (2) от положения уровня Ферми $F = E_c - E_F$ в гидрогенизированном и облученном быстрыми электронами (с флюенсом $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) кристалле Cz-Si после отжига при $T = 350^\circ \text{ C}$ в течение 30 мин. Гидрогенизация проводилась путем термообработки при $T = 1000^\circ \text{ C}$ в течение 2 ч в атмосфере H_2 .

в работе [5]. Согласно последнему методу, концентрация дефектов и положение их уровней могут быть найдены из зависимостей величины $Y = -kT(dn/dF)$ от энергии $F = E_c - E_F$, где n — концентрация свободных электронов при температуре T , E_c — энергетическое положение дна зоны проводимости, E_F — уровень Ферми, k — постоянная Больцмана. Когда уровни дефектов достаточно удалены друг от друга (на энергию более $5kT$), зависимости $Y(F)$ имеют вид спектра с полосами, обусловленными ионизацией дефектов. Ордината максимума полосы (Y_m) пропорциональна концентрации дефекта, а абсцисса максимума (F_m) соответствует положению уровня дефекта в запрещенной зоне.

На рис. 1 (кривая 1) приведена ТЗКН, представленная для наглядности в виде зависимости концентрации носителей заряда от положения уровня Ферми для облученного кристалла Cz-Si, легированного водородом, после отжига при 350° C . На этой зависимости наблюдается резкое изменение n , вызванное ионизацией дефекта, в интервале положений уровня Ферми от $E_c - 0.06 \text{ эВ}$ до $E_c - 0.10 \text{ эВ}$. Соответствующий острый пик с максимумом вблизи значения $F = 0.076 \text{ эВ}$ наблюдается на зависимости величины $Y = -kT(\Delta n/\Delta F)$ от F (рис. 1, кривая 2). Важной особенностью пика с максимумом у $F_m = 0.076 \text{ эВ}$ является его небольшая полуширина ($\delta F \approx 1.9kT_m$, где T_m — температура, соответствующая F_m). В соответствии с критерием, предложенным в [6], для определения типа дефектов ($\delta F \approx 1.8kT_m$ для дефектов с $U < 0$ и $\delta F \approx 3.5kT_m$ для обычных дефектов) такая величина δF указывает

на наличие отрицательной корреляционной энергии у центра, ионизация которого происходит в интервале положений уровня Ферми от $E_c - 0.06 \text{ эВ}$ до $E_c - 0.10 \text{ эВ}$.

Небольшая полуширина полос на зависимостях $Y(F)$ действительно наблюдалась ранее для дефектов с отрицательной корреляционной энергией, в частности для бистабильных термодоноров в кремнии [7-9] и германии [10]. Однако, как было отмечено в [7], этот критерий в общем случае недостаточен для однозначной идентификации типа дефекта, так как малая полуширина полос на зависимостях $Y(F)$ может наблюдаться и для обычных центров с экстремально большой энтропией ионизации ($\Delta S \geq 10k$). Строгое доказательство наличия отрицательной корреляционной энергии у дефекта может быть получено из исследований равновесной функции его заполнения.

Как было показано в [7,9], функции заполнения как обычных дефектов, так и центров с $U < 0$ можно представить в следующем виде:

$$f^{(a)} = \left\{ 1 + \exp \left[\alpha \frac{E_{j/j-\alpha} - E_F}{kT} \right] \right\}^{-1}, \quad (1)$$

где параметр α равен 1 в случае обычных центров ($f^{(1)}$ — функция Ферми) и равен 2 в случае дефектов с $U < 0$; j — число электронов на центре; $E_{j/j-\alpha}$ — уровень заполнения дефекта, определяемый как разность между свободными энергиями кристалла с дефектом в зарядовых состояниях j и $j - \alpha$. Для центров с $U < 0$ дефект заполнен двумя электронами при $E_F > E_{j/j-2}$ и пуст при $E_F < E_{j/j-2}$. Если $U \gg kT$, то вероятность нахождения дефекта в зарядовом состоянии $j - 1$ незначительна при любом положении уровня Ферми. Величина $E_{j/j-2}$ связана с обычными одноэлектронными уровнями как

$$E_{j/j-2} = (1/2)(E_{j/j-1} + E_{j-1/j-2})$$

и может быть представлена в виде

$$E_{j/j-2} = E_c - \{ \Delta H_{j/j-2} - T \Delta S_{j/j-2} \},$$

где $\Delta H_{j/j-2} = (1/2)(\Delta H_{j/j-1} + \Delta H_{j-1/j-2})$ — эффективная (усредненная в расчете на один электрон) энтальпия ионизации, а $\Delta S_{j/j-2} = (1/2)(\Delta S_{j/j-1} + \Delta S_{j-1/j-2})$ — эффективная энтропия ионизации двухэлектронного центра с $U < 0$.

Как следует из выражения (1), функции $f^{(1)}$ и $f^{(2)}$ имеют существенно различную зависимость от положения уровня Ферми при постоянной температуре. Это наглядно иллюстрирует рис. 2, на котором представлены рассчитанные значения $f^{(a)}$ для центра с уровнем заполнения $E_{j/j-\alpha} = E_c - 0.076 \text{ эВ}$ при $\alpha = 1$ (кривая 1) и $\alpha = 2$ (кривая 2) в зависимости от положения уровня Ферми F при постоянной температуре ($T = 90 \text{ К}$). Точки на этом рисунке представляют экспериментально найденные величины f при $T = 90 \text{ К}$ для исследуемого центра, ионизация которого происходит при $E_c - 0.06 \text{ эВ} \geq E_F \geq E_c - 0.10 \text{ эВ}$ (рис. 1).

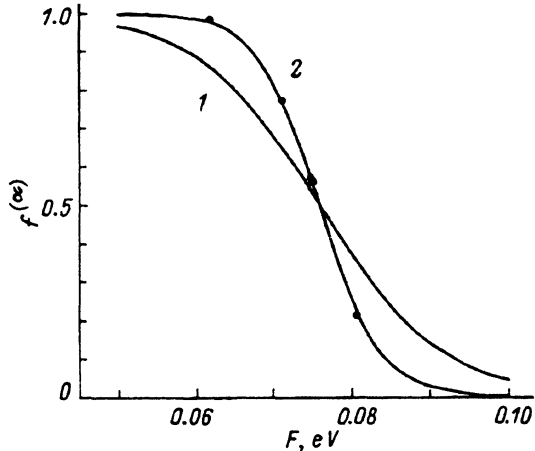


Рис. 2. Вероятности заполнения центра с уровнем заполнения $E_c - 0.076$ эВ в зависимости от положения уровня Ферми при $T = 90$ К. Кривая 1 соответствует обычной функции Ферми, кривая 2 — функции заполнения для центров с $U < 0$. Точки — экспериментально определенные величины f .

Эти величины были определены из анализа зависимостей $n(T)$ в кристаллах с различным уровнем исходного легирования. Видно, что экспериментально найденные значения f полностью соответствуют кривой 2, т.е. функции заполнения центров с $U < 0$. Этот результат является прямым и однозначным доказательством того, что рассматриваемый центр является системой с отрицательной корреляционной энергией.

Анализ изменений концентрации носителей заряда, происходящих при формировании данного центра [1], позволил определить его зарядовые состояния. При положении уровня Ферми $E_F < E_c - 0.10$ эВ, т.е. когда центр полностью ионизован, его образование приводит к росту n до величин, существенно превышающих концентрацию носителей заряда в необлученных кристаллах. Этот факт указывает на донорный характер дефекта. С другой стороны, при $E_F > E_c - 0.06$ эВ, когда центр заполнен электронами, его формирование сопровождается уменьшением n , т.е. центр является компенсирующим в n -кремнии, или, другими словами, проявляет акцепторные свойства. Таким образом, приведенные факты показывают, что рассматриваемый центр является аморфным и, вследствие того что $U < 0$, его донорный уровень расположен выше акцепторного. Определить положение этих уровней только из исследований температурных зависимостей концентрации носителей заряда невозможно [6,7]. Посредством анализа ТЗКН можно найти лишь уровень заполнения $E_{-/+}$ центра.

На рис. 3 представлена температурная зависимость положения данного уровня, полученная из анализа зависимостей $n(T)$ в кристаллах Si с различным уровнем легирования. Детали такого анализа были описаны в [7]. Из рисунка видно, что положение уровня незначительно зависит от температуры. Так как величина $E_c - E_{-/+}$ соответствует изменению свободной энергии кристалла при ионизации дефекта, т.е. $E_c - E_{-/+} = \Delta E_{-/+} - \Delta H_{-/+} - T\Delta S_{-/+}$, результаты, приведенные на рис. 3, позволяют найти эффективные энтальпию и энтропию ионизации дефекта. Эти величины были определены как $\Delta H_{-/+} = (0.076 \pm 0.0005)$ эВ и $\Delta S_{-/+} = (0.05 \pm 0.05)$ к.

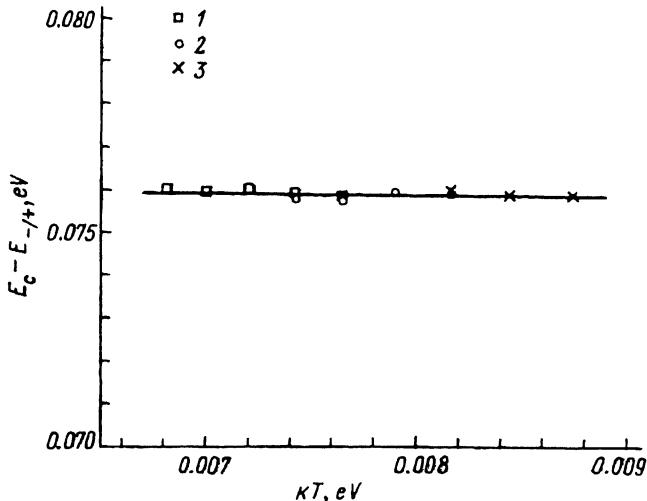


Рис. 3. Температурная зависимость энергетического положения уровня заполнения $E_{-/+}$ рассматриваемого дефекта с $U < 0$. Величины $E_c - E_{-/+}$ были получены из анализа зависимостей $n(T)$ в кристаллах Cz-Si(H) с различным исходным удельным сопротивлением в $\Omega \cdot \text{см}$: 1 — 20, 2 — 11, 3 — 5.

Определить положение донорного и акцепторного уровней дефекта и вычислить величину его корреляционной энергии удалось, сопоставив данные электрических измерений с результатами исследования инфракрасного (ИК) поглощения на идентичных образцах [2]. В спектрах ИК поглощения насыщенных водородом и облученных кристаллов после отжига при $T = 300-350^\circ \text{C}$ наблюдалась новая серия полос поглощения, связанных с электронными переходами из основного $1s$ в возбужденные состояния для мелкого донора в нейтральном состоянии. Эта серия хорошо описывалась в рамках теории эффективной массы для водородоподобного донорного центра в кремнии [11]. Величина энергии связи электрона для найденного центра была определена как $E_b = 42.6 \text{ мэВ}$. Исследования, проведенные в [2], позволили идентифицировать обнаруженный центр с метастабильным нейтральным зарядовым состоянием дефекта с уровнем заполнения $E_c - 0.076 \text{ эВ}$, наблюдаемым в электрических измерениях. Так как для мелких водородоподобных доноров энергия связи, определяемая из оптических измерений, практически совпадает с энергией термической ионизации [12], уровень $E_{0/+}$ рассматриваемого дефекта может быть определен как $E_{0/+} = E_c - E_b \simeq E_c - 0.043 \text{ эВ}$. Теперь, зная положение уровней $E_{-/+}$ и $E_{0/+}$ для дефекта, легко найти положение его уровня $E_{-/0}$ и величину корреляционной энергии. $E_{-/0} = 2E_{-/+} - E_{0/+} \simeq E_c - 0.11 \text{ эВ}$ и $U = E_{-/0} - E_{-/+} \simeq -0.065 \text{ эВ}$.

Данные, приведенные в [1,2], показывают, что в состав обнаруженного центра с $U < 0$ входят атомы водорода, кислорода и дефект радиационного происхождения. Однако для окончательного выяснения состава и природы свойств данного центра необходимы дальнейшие исследования, в том числе с использованием структурно-чувствительных методик.

Следует отметить, что электронные свойства обнаруженного дефекта с $U < 0$ подобны электронным свойствам атомарного водорода в кристаллическом кремнии. Согласно теоретическим расчетам [13,14], атомарный водород в Si имеет донорное и акцепторное состояния и характеризуется отрицательной корреляционной энергией. Экспериментальное подтверждение инверсного порядка следования донорного и акцепторного уровней H в запрещенной зоне Si было получено недавно в [15]. Не исключено, что амфотерный характер и свойства рассмотренного в настоящей работе дефекта связаны в первую очередь с присутствием атомарного водорода в его составе.

Исследование, описанное в данной работе, оказалось возможным частично благодаря гранту № RWN000, полученному от Международного научного фонда.

Список литературы

- [1] Ф.П. Коршунов, В.П. Маркевич, И.Ф. Медведева, Л.И. Мурин. Докл. АН Белоруссии, **38**, № 2, 35 (1994).
- [2] V.P. Markevich, M. Suezawa, K. Sumino, L.I. Murin. J. Appl. Phys., **76**, 7347 (1994).
- [3] S.A. McQuaid, R.C. Newman, J.H. Tucker, E.C. Lightowers, R.A.A. Kubiak, M. Goulding. Appl. Phys. Lett., **58**, 2933 (1991).
- [4] В.Л. Бонч-Бруевич, С.П. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1990).
- [5] H.J. Hoffmann. Appl. Phys., **19**, 307 (1979).
- [6] H.J. Hoffmann. Appl. Phys. A, **27**, 39 (1982).
- [7] Л.Ф. Макаренко, В.П. Маркевич, Л.И. Мурин. ФТП, **19**, 1935 (1985).
- [8] Ya.I. Latushko, L.F. Makarenko, V.P. Markevich, L.I. Murin. Phys. St. Sol. (a), **93**, K181 (1986).
- [9] L.I. Murin, L.F. Makarenko, V.P. Markevich. *Proc. 8th Int. School on Defects in Crystals* (Szczyrk, Poland, 1988) p. 262.
- [10] V.V. Litvinov, G.V. Palchik, V.I. Urenev. Phys. St. Sol. (a), **108**, 311 (1988).
- [11] R.K. Faulkner. Phys. Rev., **184**, 713 (1969).
- [12] Ю.Н. Далуда, В.В. Емцев, П.Д. Кервалишвили, В.И. Петров, К. Шмальц. ФТП, **21**, 1283 (1987).
- [13] C.G. Van de Walle, P.J.H. Denteneer, Y. Bar-Yam, S.T. Pantelides. Phys. Rev. B, **39**, 10791 (1989).
- [14] K.J. Chang, D.J. Chadi. Phys. Rev. B, **40**, 11644 (1989).
- [15] N.M. Johnson, C. Herring, C.G. Van de Walle. Phys. Rev. Lett., **73**, 130 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

A hydrogen-related center with negative-U properties in silicon

V.P. Markevich, L.I. Murin

Institute of Solid State and Semiconductor Physics, Academy of Sciences of Belorussia, 220072 Minsk, Belorussia.

Experimental evidence is presented which indicates that one of hydrogen-related radiation-induced defects in crystalline silicon has negative-U properties. It has been found that this center is an amphoteric one with a single donor level $E_{0/+}$ located at $E_c - 0.043$ eV above a single acceptor level $E_{-/0}$ at $E_c - 0.11$ eV.